

SINGLE-CHAMBER FUEL CELL

Publication number: JP2002313357 (A)

Publication date: 2002-10-25

Inventor(s): MOTOI ICHIRO; MOTOHIRO TOMOMI; FUKANO TATSUO; KATO NAOHIKO; YAMADA KATSUNORI +

Applicant(s): TOYOTA CENTRAL RES & DEV +

Classification:

- **international:** **C23C14/08; H01M4/86; H01M8/02; H01M8/12; C23C14/08; H01M4/86; H01M8/02; H01M8/12;** (IPC1-7): C23C14/08; H01M4/86; H01M8/02; H01M8/12

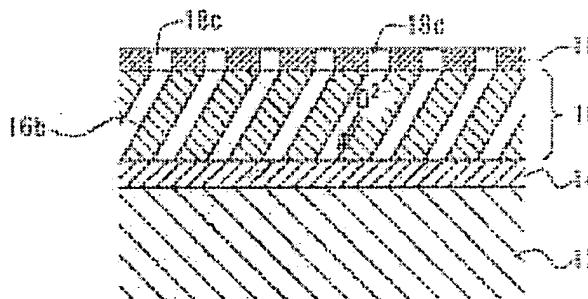
- **European:**

Application number: JP20010108893 20010406

Priority number(s): JP20010108893 20010406

Abstract of JP 2002313357 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a single-chamber fuel cell having a low internal resistance and emitting a high output. **SOLUTION:** The single-chamber fuel cell 10 is composed of a base board 12, a first electrode 14 highly active to the oxidation reaction of hydrocarbons formed on the base board 12, a solid oxide electrolyte film 16 of porous nature formed on the first electrode 14, and a second electrode 18 formed on the electrolyte film 16 being low active or inert to the oxidation reaction of hydrocarbons. The electrolyte film 16 has a columnar structure such that columnar crystals 16b have grown in the direction to penetrate the film and should preferably be of porous nature such that voids exist between the columnar crystals 16b.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-313357
(P2002-313357A)

(43) 公開日 平成14年10月25日 (2002. 10. 25)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
H 0 1 M 8/02		H 0 1 M 8/02	E 4 K 0 2 9 K 5 H 0 1 8
C 2 3 C 14/08		C 2 3 C 14/08	K 5 H 0 2 6
H 0 1 M 4/86		H 0 1 M 4/86	T
8/12		8/12	
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-108893(P2001-108893)

(22) 出願日 平成13年4月6日 (2001. 4. 6)

(71) 出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1

(72) 発明者 許斐 一郎

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72) 発明者 元廣 友美

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74) 代理人 100095669

弁理士 上野 登

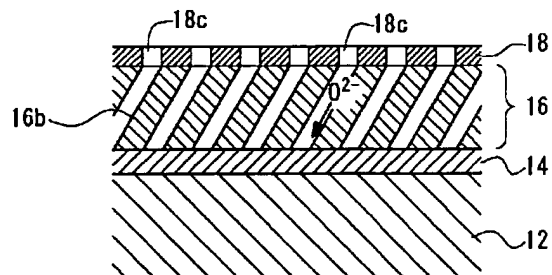
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 単室型燃料電池

(57) 【要約】

【課題】 単室型燃料電池の内部抵抗を低抵抗化し、高出力化を図ること。

【解決手段】 本発明に係る単室型燃料電池10は、基板12と、基板12上に形成された炭化水素の酸化反応に対して高活性である第1電極14と、第1電極14上に形成された多孔質の固体酸化物電解質膜16と、固体酸化物電解質膜16上に形成された、炭化水素の酸化反応に対して低活性又は活性を有しない第2電極18とを備えている。固体酸化物電解質膜16は、膜を貫通する方向に柱状結晶16bが成長した柱状組織を有し、かつ、柱状結晶16b間に隙間が存在する多孔質膜が好適である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭化水素の酸化反応に対して高活性である第1電極と、

該第1電極上に形成された多孔質の固体酸化物電解質膜と、

該固体酸化物電解質膜上に形成された、炭化水素の酸化反応に対して低活性又は活性を有しない多孔質の第2電極とを備えた単室型燃料電池。

【請求項2】 前記第1電極は、多孔体である請求項1に記載の単室型燃料電池。

【請求項3】 基板をさらに備え、前記第1電極は、前記基板上に形成されている請求項1に記載の単室型燃料電池。

【請求項4】 前記固体酸化物電解質膜は、膜を貫通する方向に柱状結晶が成長した柱状組織を有し、かつ、前記柱状結晶間に隙間が存在する多孔質膜である請求項1、2又は3に記載の単室型燃料電池。

【請求項5】 前記固体酸化物電解質膜は、スパッタリング法により得られる多孔質膜である請求項4に記載の単室型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、単室型燃料電池に関し、さらに詳しくは、電気事業用の大型発電器、業務用又は家庭用の小型発電器、コジェネレーションシステム等に用いられる燃料電池、炭化水素センサ等に好適な単室型燃料電池に関する。

【0002】

【従来の技術】燃料電池は、外部からの燃料の供給と、燃焼生成物の排出とを連続的に行いながら、燃料が酸化する際の自由エネルギー変化を、直接、電力として取り出す電池である。燃料電池は、使用する電解質の種類に応じて、種々のタイプに分類されるが、電解質として、部分安定化ジルコニア等の酸素イオン伝導性固体電解質を用いた燃料電池は、固体酸化物型燃料電池と呼ばれている。固体酸化物型燃料電池は、電解質の散逸の問題がなく、また、作動温度が高い（600～1000℃）ので、電極反応が速やかに進行し、高温の廃熱が利用できる、高出力、高変換効率が期待できるという特徴がある。

【0003】固体酸化物型燃料電池の具体的な構造については、従来から種々の提案がなされている。反応ガスの供給方法に着目すると、固体酸化物型燃料電池は、燃料ガス及び酸化剤ガスを分離した状態で発電するタイプ（以下、これを「隔膜型」という。）と、燃料ガスと酸化剤ガスの混合ガスを用いて発電するタイプ（以下、これを「単室型」という。）に分類される。

【0004】隔膜型の固体酸化物型燃料電池は、電解質膜の一方の面及び他方の面にそれぞれアノード及びカソードを形成し、アノード側に供給される燃料ガスとカソ

ード側に供給される酸化剤ガスを電解質膜で分離した状態で発電させるものである。隔膜型の固体酸化物型燃料電池は、反応ガスを分離する形式に応じて、さらに、円筒形の電解質の両面に電極を形成した円筒型、平板状の電解質の両面に電極を形成し、これをセパレータで挟持した平板型、及び、電解質をハニカム状とし、隔壁の両面に電極を形成した一体型に大別される。

【0005】これに対し、単室型の固体酸化物型燃料電池は、固体酸化物電解質の同一表面上又は異なる表面上に、燃料ガスの酸化反応に対する触媒性能の異なるアノード及びカソードを形成し、燃料ガスと酸化剤ガスの混合ガスを用いて発電させるものである。単室型の固体酸化物型燃料電池に混合ガスを供給することによって出力が得られるのは、カソード及びアノードの触媒性能の相違によって酸素濃淡電池が形成されるためである。

【0006】例えば、Solid State Ionics 91(1996)69、及び、特開平8-264195号公報には、固体酸化物電解質として厚さ1mmのBaCe_{0.8}Gd_{0.2}O_{3-α}プレートをを用い、このプレートの同一表面上に、パラジウム電極（アノード）及び金電極（カソード）を形成した単室型の固体酸化物型燃料電池が開示されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】隔膜型の固体酸化物型燃料電池において、カソードで生成した酸素イオンは、電解質膜の内部を通してアノード側に伝導する。従って、高い出力を得るためには、電解質膜の抵抗を小さくする必要があり、そのためには、電解質膜を薄くする必要がある。しかしながら、電解質膜は、反応ガスを分離する隔膜としても機能するので、電解質膜の薄膜化には限界がある。

【0008】また、隔膜型の固体酸化物型燃料電池は、電解質、アノード、カソード、反応ガスを分離するためのセパレータ等、多くの構成要素が必要となる。しかも、高温状態で十分なガスシールが得られるように、これらを一体化する必要がある。しかしながら、これらの構成要素には、主として脆弱なセラミックスが用いられるので、熱応力により割れやすいという問題がある。従来はこの問題を解決するために、電解質と他の構成要素の熱膨張係数を合わせたり、あるいは、高強度材料を用いる等の手段が用いられているが、技術的に困難なところが多く、構造、材料とも確立されていない。

【0009】これに対し、単室型の固体酸化物型燃料電池は、反応ガスを分離するセパレータが不要であるので、隔膜型に比して構造が簡略化されるという利点がある。また、電解質の同一表面上に電極を形成した場合、カソードにおいて生成した酸素イオンは、主に表面及び表面層をイオン伝導することによってアノード側に移動する。そのため、電解質の抵抗を小さくするためには、必ずしもその厚さを薄くする必要がない。すなわち、電

解質の同一表面上に電極を形成した単室型の固体酸化物型燃料電池において高い出力を得るためには、電極間距離の短縮、電極面積の増大、あるいは、電極形状の最適化が有効とされている（上述した、SolidState Ionics 91(1996)69参照）。

【0010】しかしながら、例えば、電解質の表面にスクリーン印刷法を用いて電極を形成する場合、電極間距離は、0.5mm程度が限界である。また、電極面積及び電極形状は、燃料電池の大きさにより制限される。特に、電解質の同一表面上にアノード及びカソードを形成する場合、一方の電極の面積及び形状は、他方の電極の制約を受ける。そのため、従来の方法では、内部抵抗の低抵抗化に限界がある。

【0011】本発明が解決しようとする課題は、単室型燃料電池の内部抵抗を低抵抗化し、単室型燃料電池の高出力化を図ることにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために本発明に係る単室型燃料電池は、炭化水素の酸化反応に対して高活性である第1電極と、該第1電極上に形成された多孔質の固体酸化物電解質膜と、該固体酸化物電解質膜上に形成された、炭化水素の酸化反応に対して低活性又は活性を有しない多孔質の第2電極とを備えていることを要旨とするものである。

【0013】本発明に係る単室型燃料電池は、固体酸化物電解質膜の両面に第1電極及び第2電極が形成されるので、電極間距離は、膜厚程度まで短縮できる。また、第1電極及び第2電極は、他方の電極の制約を受けることなく、電極面積及び／又は形状を任意に選択することができる。さらに、固体酸化物電解質膜は、多孔質であるので、電解質膜内部にある気孔の表面及び表面層がイオン伝導パスとして機能する。そのため、単室型燃料電池の内部抵抗が小さくなり、大電流が得られる。また、本発明に係る単室型燃料電池を炭化水素センサに応用すれば、低濃度の炭化水素を高感度で検出することが可能となる。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について図面を参照しながら詳細に説明する。図1に、本発明の第1の実施の形態に係る単室型燃料電池を示す。図1において、単室型燃料電池10は、基板12と、第1電極14と、固体酸化物電解質膜16と、第2電極18とを備えている。基板12上には、第1電極14、固体酸化物電解質膜16及び第2電極18がこの順で積層される。また、第1電極14の端部及び第2電極18の端部には、それぞれ、出力を取り出すためのリード線22及びリード線26が取り付けられる。

【0015】初めに、基板12について説明する。基板12は、固体酸化物電解質膜16を支持するためのものであり、その材質には、単室型燃料電池10の使用温度

において十分な強度と、電気絶縁性とを有するものが用いられる。基板12の材質としては、具体的には、石英、アルミナ等が好適な一例として挙げられる。

【0016】なお、基板12の厚さは、特に限定されるものではなく、基板12の材質及び製造方法、基板12に要求される強度、あるいは、単室型燃料電池10の使用環境等に応じて、任意に選択することができる。また、図1において、基板12は、矩形状になっているが、基板12の形状も特に限定されるものではなく、単室型燃料電池10の使用環境に応じて任意に選択することができる。

【0017】次に、第1電極14について説明する。第1電極14は、単室型燃料電池10のアノードであり、その材質には、炭化水素の酸化反応に対して高い活性を有するものが用いられる。第1電極14の材質としては、具体的には、白金、パラジウム、ニッケル、ロジウム等が好適な一例として挙げられる。

【0018】第1電極14の厚さは、特に限定されるものではなく、第1電極14の材質、形成方法、耐久性、コスト等に応じて、最適な厚さを選択すれば良い。例えば、スパッタリング法により形成された白金薄膜を第1電極14として用いる場合、その厚さは、10nm以上5000nm以下が好ましく、さらに好ましくは、100nm以上1000nm以下である。

【0019】また、第1電極14の面積及び形状は、特に限定されるものではない。一般に、第1電極14の面積が大きくなるほど、高出力が得られる。但し、基板12の全面に第1電極14を形成すると、第2電極にリード線26を取り付ける際に、第1電極14と第2電極18とが短絡するおそれがある。従って、第1電極14は、少なくとも第2電極にリード線26を取り付ける部分に余白が残るように、その形状を定めるのが望ましい。図1に示す例においては、第1電極14は、基板12より一回り小さい矩形状とし、基板12の周囲に余白が残るように、基板12上に形成されている。

【0020】次に、固体酸化物電解質膜16について説明する。固体酸化物電解質膜16は、酸素イオン伝導性を示すものであれば良く、その材質は、特に限定されるものではない。固体酸化物電解質膜16の材質としては、具体的には、イットリア安定化ジルコニア（以下、これを「YSZ」という。）、カルシア安定化ジルコニア、スカンジウム安定化ジルコニア、セリア、ビスマス酸化物等が好適な一例として挙げられる。

【0021】また、本発明において、固体酸化物電解質膜16には、多孔質膜が用いられる。固体酸化物電解質膜16の微構造は、特に限定されるものではなく、反応ガスを第1電極14側に拡散させることができるものであれば良い。しかしながら、高い出力を得るためには、固体酸化物電解質膜16は、膜を貫通する方向に柱状結晶が成長した柱状組織を有し、かつ、柱状結晶間に隙間

が存在する多孔質膜が好適である。

【0022】固体酸化物電解質膜16が柱状組織を有する多孔質膜である場合、各柱状結晶の直径は、小さいほど良い。これは、柱状結晶の直径が小さくなるほど、固体酸化物電解質膜16全体の表面積が大きくなり、抵抗が小さくなるためである。柱状結晶の直径は、具体的には、2 μ m以下が好ましく、さらに好ましくは、0.2 μ m以下である。

【0023】なお、柱状結晶間の隙間の間隔は、反応ガスが透過できる間隔であれば良く、特に限定されるものではない。隙間の間隔は、固体酸化物電解質膜16の製造条件によって異なるが、例えば、スパッタリング法を用いて柱状組織を有する固体酸化物電解質膜16を成膜した場合、柱状結晶間の隙間の間隔は、柱状結晶の直径の数分の1程度となる。

【0024】柱状結晶の成長方向は、固体酸化物電解質膜16を貫通する方向であれば良い。すなわち、柱状結晶の成長方向は、膜面に対して垂直方向であっても良く、あるいは、膜面とのなす角度が90°未満である方向（以下、これを「斜め方向」という。）でも良い。但し、第2電極18を形成する際に、第1電極14と第2電極18との短絡を防止するためには、柱状結晶の成長方向は、斜め方向が好ましい。この点については、後述する。

【0025】また、固体酸化物電解質膜16の厚さは、第1電極14と第2電極16との間で短絡が生じない限りにおいて、薄いほど良い。これは、固体酸化物電解質膜16の厚さが薄くなるほど、第1電極14及び第2電極18間の距離が短縮され、固体酸化物電解質膜16の抵抗が小さくなるためである。固体酸化物電解質膜16の厚さは、具体的には、5 μ m以下が好ましく、さらに好ましくは1 μ m以下である。

【0026】なお、固体酸化物電解質膜16の形状は、特に限定されるものではなく、基板12及び第1電極14の形状、単室型燃料電池10の使用環境等に応じて任意に選択することができる。但し、第1電極14の全面が固体酸化物電解質膜16で覆われると、第1電極14へのリード線22の取り付けが困難になる。従って、固体電解質膜16は、リード線22の取り付けに支障がないように、その形状を定めるのが好ましい。

【0027】図1に示す例においては、固体酸化物電解質膜16は、長辺の長さのみを基板12より短くした矩形状とし、第1電極14の一側縁が露出するように、基板12及び第1電極14上に形成されている。また、リード線22は、固体酸化物電解質膜16から露出した第1電極14の側縁に取り付けるようになっている。

【0028】次に、第2電極18について説明する。第2電極18は、単室型燃料電池10のカソードであり、その材質には、炭化水素の酸化反応に対して活性の低いもの又は活性を有しないものが用いられる。第2電極1

8の材質としては、具体的には、金が好適な一例として挙げられる。

【0029】また、本発明において、第2電極18には、多孔質電極が用いられる。第2電極18の微構造については、反応ガスを固体酸化物電解質膜16に導入することができ、かつ、導通を確保できるものであれば良く、特に限定されるものではない。第2電極18としては、具体的には、多数の孤立した貫通孔を有する網目状の微構造を備えた多孔質電極が好適である。

【0030】第2電極18の厚さは、特に限定されるものではなく、第2電極18の材質、形成方法、耐久性、コスト等に応じて、最適な厚さを選択すれば良い。例えば、スパッタリング法により形成された金薄膜を第2電極18として用いる場合、その厚さは、50nm以上1000nm以下が好ましく、さらに好ましくは、100nm以上300nm以下である。

【0031】また、第2電極18の面積及び形状は、特に限定されるものではない。一般に、第2電極18の面積が大きくなるほど、高出力が得られる。但し、第2電極18の形成領域全体が第1電極14の形成領域内に含まれていると、第2電極にリード線26を取り付ける際に第1電極14と第2電極18とが短絡するおそれがある。従って、第2電極18は、第1電極14が形成されていない領域において、リード線26の取り付けが行えるように、その形状を定めるのが好ましい。

【0032】図1に示す例においては、第2電極18は、矩形状の主電極18aに狭幅のリード線取付部18bを設けたT字型になっており、主電極18aは、基板12のほぼ中央に形成されている。また、リード線取付部18bは、基板12の側縁に達する長さを有し、第1電極14が形成されていない基板12の余白部分において、リード線26の取り付けが行えるようになっている。

【0033】なお、第1電極14の端部に取り付けられるリード線22、及び、第2電極18の端部に取り付けられるリード線26の材質は、第1電極14及び第2電極18の材質、単室型燃料電池10の使用環境、要求特性等に応じて最適な材質を選択すればよく、特に限定されるものではない。

【0034】図2に、本実施の形態に係る単室型燃料電池10の断面模式図を示す。図2において、単室型燃料電池10の最表面に形成された第2電極18は、多数の貫通孔18cを備えた多孔質電極になっている。また、固体酸化物電解質膜16は、斜め方向に成長した柱状結晶16bの集合体からなり、かつ、各柱状結晶16b間には所定の間隔を有する隙間が形成された多孔質膜になっている。

【0035】次に、本実施の形態に係る単室型燃料電池の作用について説明する。所定の温度（600℃～1000℃）に加熱された単室型燃料電池10に対して、メ

タン等の炭化水素を含む燃料ガス及び酸素を含む酸化剤ガスの混合ガスを供給すると、混合ガスの一部は、多孔質の第2電極18及び多孔質の固体酸化物電解質膜16を通して、第1電極14側に拡散する。

【0036】第1電極14には、炭化水素の酸化反応に対して高活性である材料が用いられているので、第1電極14の近傍では、混合ガスに含まれる炭化水素の酸化反応が進行し、雰囲気中の酸素濃度が低下する。一方、第2電極18には、炭化水素の酸化反応に対して低活性又は活性のない材料が用いられているので、第2電極18の近傍では、雰囲気中の酸素濃度は大きく低下しない。

【0037】その結果、第1電極14及び第2電極18間で酸素濃淡電池が形成され、第2電極18から第1電極14に向かって酸素イオンを移動させる駆動力が働く。また、電極間に駆動力が働くことによって、第2電極18近傍にある酸素が第2電極18において解離して酸素イオンとなり、生成した酸素イオンが固体酸化物電解質16を介して第1電極14側にイオン伝導する。これにより、燃料が酸化する際の自由エネルギー変化を電気エネルギーとして取り出すことができる。

【0038】この時、固体酸化物電解質膜16として、多孔質膜を用いると、電解質膜内部にある気孔の内表面及び表面層がイオン伝導パスとして機能する。特に、微細な柱状組織を有する多孔質膜の場合、各柱状結晶の表面積を足し合わせれば、全体の表面積は非常に大きくなる。そのため、緻密な電解質膜の同一表面上に一对の電極を対向させた従来の単室型燃料電池に比して、イオン伝導面の面積が著しく増加し、固体酸化物電解質膜16の電気抵抗を小さくすることができる。

【0039】さらに、本発明において、第1電極14及び第2電極18は、固体酸化物電解質膜16の両面に形成されるので、電極間距離は、膜厚程度まで短縮できる。また、第1電極及び第2電極は、他方の電極の制約を受けることなく、電極面積及び／又は形状を任意に選択することができる。そのため、単室型燃料電池10の内部抵抗が小さくなり、大電流が得られる。

【0040】また、単室型燃料電池10の内部抵抗が小さくなることによって、混合ガス中に含まれる炭化水素の濃度が低い場合であっても、相対的に大きな出力電流が得られる。そのため、本発明に係る単室型燃料電池を炭化水素センサに応用すれば、低濃度の炭化水素を高感度で検出することが可能なセンサを得ることができる。

【0041】次に、本実施の形態に係る単室型燃料電池の製造方法について説明する。本実施の形態に係る単室型燃料電池10は、以下の手順により製造することができる。まず、基板12上に、所定の形状を有する第1電極を形成する。第1電極14の成膜方法は、特に限定されるものではなく、基板12及び第1電極14の材質等に応じて、種々の方法を用いることができる。例えば、

第1電極14として白金を用いる場合、スパッタリング法が好適である。

【0042】次に、第1電極14の上に、所定の形状を有する固体酸化物電解質膜16を形成する。固体酸化物電解質膜16は、多孔質膜である必要があるので、その材質、形成しようとする微構造等に応じて、最適な成膜方法を選択することが好ましい。例えば、固体酸化物電解質膜16として、柱状組織を有する多孔質のYSZ薄膜を用いる場合、スパッタリング法が好適である。

【0043】スパッタリング法を用いてYSZ薄膜を形成する場合において、成膜条件、特に、基板12の温度及びガス圧を最適化すると、一方向に成長した微細な柱状結晶の集合体からなり、かつ、柱状結晶間の隙間の間隔が柱状結晶の直径の数分の1程度である多孔質膜が得られる。この場合、柱状結晶の成長方向は、スパッタの方向を変えることによって任意に制御することができる。

【0044】柱状結晶の成長方向は、特に限定されるものではなく、垂直方向又は斜め方向のいずれであっても良い。但し、柱状結晶を膜面に対して垂直方向に成長させると、第2電極18を形成する際に第1電極14と第2電極18とが短絡するおそれがあるので、柱状結晶は、斜め方向に成長させるのが好ましい。柱状結晶を斜め方向に成長させる場合、その成長方向は、成膜が容易で、かつ、電極間の短絡を防止できる方向であれば良く、特に限定されるものではないが、膜面から50〜60°の方向が好適である。

【0045】次に、固体酸化物電解質膜16の上に、所定の形状を有する第2電極を形成する。第2電極18も多孔質である必要があるので、その材質、形成しようとする微構造等に応じて、最適な成膜方法を選択するのが好ましい。例えば、第2電極18として、孤立した多数の貫通孔を備えた多孔質の金電極を用いる場合、スパッタリング法を用いて固体酸化物電解質膜16の表面に緻密な膜を形成した後、アニール処理するのが好ましい。

【0046】スパッタリング法により形成された金薄膜に対して、大気中において所定の温度で所定の時間、アニール処理すると、金薄膜中に孤立した多数の貫通孔が形成された多孔質電極が得られる。貫通孔の数、大きさ等は、処理条件（特に、処理温度及び処理時間）により変化するので、アニール処理に際しては、所望の通気性及び導電性が確保されるように、最適な処理時間を選択するのが望ましい。

・【0047】また、固体酸化物電解質膜16が柱状組織を有する多孔質膜である場合において、スパッタリングにより第2電極18を形成する時には、柱状結晶の成長方向とは異なる方向からスパッタリングを行うのが好ましい。柱状結晶の成長方向と平行な方向から第2電極18のスパッタリングを行うと、第2電極18の成分粒子が柱状結晶の隙間に侵入し、第1電極14と第2電極1

8が短絡するおそれがあるので好ましくない。例えば、固体酸化物電解質膜16を斜め方向からスパッタリングする場合、第2電極18は、その逆方向（膜に垂直な面に対して、鏡像関係にある方向）からスパッタリングを行うのが好ましい。

【0048】以上のような手順に従い、基板12上に、所定の形状を有する第1電極14、固体酸化物電解質膜16及び第2電極18をこの順で積層した後、第1電極14及び第2電極18に、それぞれ、リード線22及びリード線26を取り付けると、本発明に係る単室型燃料電池10が得られる。

【0049】この場合、リード線22、26の取り付け方法は、特に限定されるものではないが、電極成分を含むペーストを電極に塗布し、ペーストを用いてリード線22、26を焼き付ける方法が好ましい。

【0050】また、ペーストを用いてリード線22を第1電極14に焼き付ける場合、リード線22の取り付け場所は、特に限定されるものではなく、第1電極14の余白部分であれば、いずれの場所であってもかまわない。

【0051】一方、リード線26を第2電極18に焼き付ける場合、リード線26の焼き付けは、第1電極14が形成されていない部分で行うのが好ましい。これは、第2電極18及び固体酸化物電解質膜16がいずれも多孔質膜であるために、第1電極14が形成されている部分でリード線26の焼き付けを行うと、第2電極18表面にペーストを塗布して加熱した時に、ペーストに含まれる電極成分が固体酸化物電解質膜16内部を拡散し、第1電極14と第2電極18とが短絡するおそれがあるためである。

【0052】このような方法により得られた単室型燃料電池10は、電極間距離が膜厚程度まで短縮される。また、固体酸化物電解質膜16の両面に電極が形成されるので、電極面積を大きく取ることができる。さらに、固体酸化物電解質膜16が多孔質膜であるので、固体酸化物電解質膜16内部の気孔の内表面及び表面層が酸素イオンのイオン伝導パスとして機能する。特に、固体酸化物電解質膜16が、微細な柱状組織を有する多孔質膜である場合には、従来の単室型燃料電池に比して、イオン伝導面積が飛躍的に増大する。そのため、内部抵抗が小さく、大電流が得られる単室型燃料電池が得られる。

【0053】次に、本発明の第2の実施の形態に係る単室型燃料電池について説明する。図3に、本実施の形態に係る単室型燃料電池を示す。図3において、単室型燃料電池30は、第1電極34と、固体酸化物電解質膜36と、第2電極38とを備えている。第1電極34上には、固体酸化物電解質膜36及び第2電極38がこの順で積層される。

【0054】初めに、第1電極34について説明する。第1電極34は、単室型燃料電池30のアノードであ

り、その材質には、炭化水素の酸化反応に対して高い活性を有するものが用いられる。また、第1電極34は、アノードであると同時に、固体酸化物電解質膜36及び第2電極38を支持するための基板としての役割も兼ねている。この点が、第1の実施の形態に係る単室型燃料電池10とは異なる。

【0055】本実施の形態において、第1電極34には、炭化水素の酸化反応に対して高い活性を有する触媒金属と固体酸化物電解質のサーメットが用いられる。第1電極34の一部を構成する触媒金属としては、具体的には、ニッケル、白金、パラジウム、ロジウム等が好適な一例として挙げられる。また、第1電極34の他の一部を構成する固体酸化物電解質としては、具体的には、YSZ、カルシア安定化ジルコニア、スカンジウム安定化ジルコニア、セリア、ビスマス酸化物、マグネシア、アルミナ等が好適な一例として挙げられる。

【0056】第1電極34に含まれる触媒金属と固体酸化物電解質の比率は、炭化水素の酸化反応に対する所定の活性と、所定の電子伝導性が得られるように、触媒金属及び固体酸化物電解質の材質に応じて選択すればよい。例えば、第1電極34として、Ni-YSZサーメットを用いる場合、Niの比率は、40wt%以上80wt%以下が好ましく、さらに好ましくは60wt%以上70wt%以下である。

【0057】第1電極34は、緻密体であっても良く、あるいは、多孔体であっても良い。しかしながら、第1電極34として多孔体を用いると、第1電極34と固体酸化物電解質膜36との界面への反応ガスの補給が促進されるので、高出力が得られるという利点がある。

【0058】第1電極34として多孔体を用いる場合、気孔率は、5%以上70%以下が好ましい。気孔率が5%未満になると、反応ガスの補給を促進させる効果が小さくなるので好ましくない。また、気孔率が70%を超えると、第1電極34の強度が低下するので好ましくない。第1電極34の気孔率は、さらに好ましくは10%以上50%以下である。

【0059】第1電極34の厚さは、固体酸化物電解質膜36及び第2電極38を支持できる程度の強度が確保されるように、単室型燃料電池30の用途、第1電極34の材質等に応じて適宜選択すればよい。例えば、第1電極34として、気孔率25%のNi-YSZサーメットを用いる場合、その厚さは0.05mm以上5mm以下が好ましく、さらに好ましくは0.1mm以上3mm以下である。

【0060】なお、図3に示す例において、第1電極34は円板状になっているが、第1電極の形状及び面積は特に限定されるものではなく、第1電極34の材質、単室型燃料電池30の用途、要求特性等に応じて任意に選択することができる。

【0061】次に、固体酸化物電解質膜36について説

明する。固体酸化物電解質膜36は、酸素イオン伝導性を有する材料からなる多孔質膜である。また、本実施の形態において、固体酸化物電解質膜36は、第1電極34の一端に位置する弓形の領域を除いて、第1電極34の全面に形成されている。固体酸化物電解質膜36が形成されていない弓形の領域は、第1電極34にリード線（図示せず）を接合するための領域である。

【0062】なお、第1電極34の裏面にリード線を接合する場合には、第1電極34の全面に固体酸化物電解質膜36を形成しても良い。また、固体酸化物電解質膜36のその他の構成については、第1の実施の形態に係る単室型燃料電池10の固体酸化物電解質16と同一であるので、説明を省略する。

【0063】次に、第2電極38について説明する。第2電極38は、単室型燃料電池30のカソードであり、その材質には、炭化水素の酸化反応に対して低活性又は活性を有しない材料が用いられる。また、第2電極38には、多孔質電極が用いられる。

【0064】本実施の形態において、第2電極38は、矩形状であり、固体酸化物電解質膜36ほぼ中央に形成される。また、第2電極38と固体酸化物電解質膜36の界面の一部には、短絡防止層39が形成される。短絡防止層39は、第2電極38にリード線（図示せず）を接合する際に、第2電極38と第1電極36との短絡を防止するための層である。従って、短絡防止層39は、少なくともリード線が接合される部分を含む領域に形成されていばよい。

【0065】短絡防止層39の材質は、電極間の短絡を防止可能なものであれば良く、リード線の材質、取り付け方法等に応じて最適な材質を選択すればよい。例えば、第2電極38に電極成分を含むペーストを塗布し、リード線を焼き付ける方法を用いる場合、短絡防止層39の材質としては、具体的には、多孔質のアロンセラミックス、アルミナ等が好適な一例として挙げられる。

【0066】また、短絡防止層39の厚さも同様であり、電極間の短絡が生じない厚さであれば良く、リード線の材質、取り付け方法等に応じて最適な厚さを選択すればよい。例えば、短絡防止層39として多孔質のアロンセラミックスを用いる場合、その厚さは、 $0.5\mu\text{m}$ 以上 $500\mu\text{m}$ 以下が好ましく、さらに好ましくは $1\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下である。

【0067】なお、第2電極38は、固体酸化物電解質膜36表面の全面に形成されていても良い。また、第2電極38のその他の構成については、第1の実施の形態に係る単室型燃料電池10の第2電極18と同一であるので、説明を省略する。

【0068】次に、本実施の形態に係る単室型燃料電池30の作用について説明する。本実施の形態に係る単室型燃料電池30は、多孔質の固体酸化物電解質膜36の両面に炭化水素の酸化反応に対する活性の異なる第1電

極34及び第2電極38が形成されているので、固体酸化物電解質膜36の電気抵抗を小さくすることができ、電極間距離を膜厚程度まで短縮できる。また、第1電極34及び第2電極38は、他方の電極の制約を受けることなく、電極面積及び／又は形状を任意に選択することができる。そのため、単室型燃料電池30の内部抵抗が小さくなり、大電流が得られる。

【0069】また、本実施の形態では、第1電極34が基板を兼ねているので、構造が簡略化され、リード線を取り付ける位置の選択の自由度も大きい。さらに、第1電極34として多孔体を用いた場合には、第1電極34と固体酸化物電解質膜36の界面には、第2電極38側から拡散してきた反応ガスと、第1電極34側から拡散してきた反応ガスの双方が供給されるので、燃料ガスの酸化反応が効率よく進行し、高出力を得ることができる。

【0070】なお、本実施の形態に係る単室型燃料電池30は、常法に従い、触媒金属と固体酸化物電解質からなるサーメットを作製して第1電極34とした後、上述した手順に従い、固体酸化物電解質膜36及び第2電極38を形成することにより、製造することができる。

【0071】

【実施例】（実施例1）以下の手順に従い、図1に示す構造を備えた単室型燃料電池10を作製した。まず、スパッタリング法を用いて、アルミナ基板（基板12）上に厚さ 400nm のPt電極（第1電極14）を形成した。次いで、基板温度： 90°C 、ガス圧： 0.4Pa の条件下でスパッタリングを行うことにより、Pt電極上に厚さ $1\mu\text{m}$ のYSZ薄膜（固体酸化物電解質膜16）を形成した。得られたYSZ薄膜は、直径約 $0.2\mu\text{m}$ の柱状結晶が一方方向に成長し、かつ、柱状結晶間に隙間がある多孔質膜であった。

【0072】次に、スパッタリング法を用いて、YSZ薄膜上に厚さ 200nm のAu薄膜を形成した後、大気中 800°C で1時間アニール処理することにより、多孔質Au電極（第2電極18）を形成した。さらに、Pt電極及びAu電極の端部に、それぞれ、Ptペースト及びAuペーストを塗布し、Pt線（リード線22）及びAu線（リード線26）を焼き付けた。

【0073】得られた単室型燃料電池10について、出力特性を評価した。なお、試験条件は、電極面積： 0.045cm^2 、セル温度： 600°C とし、反応ガスには、メタン：酸素＝2：1である混合ガスを用いた。その結果、電流密度 $60\text{mA}/\text{cm}^2$ の条件下において、 0.89V の出力電圧が得られた。

【0074】（実施例2）以下の手順に従い、図3に示す構造を備えた単室型燃料電池30を作製した。まず、NiO粉末 $64\text{wt}\%$ と $8\text{mol}\%$ の Y_2O_3 を含むYSZ $36\text{wt}\%$ とをボールミルで24時間混合した後、乾燥した。次いで、この混合物をプレス圧 20MPa で

プレス成形した後、成形体を大気中において1300℃、4時間の条件で焼成し、NiOとYSZからなる厚さ1.5mmの焼結体を得た。さらに、得られた焼結体をAr+20%H₂中において、900℃、2時間の条件で還元処理を行い、電子伝導性を有するNi-YSZサーメットを得た。

【0075】次に、このNi-YSZサーメットの表面に、実施例1と同一の条件下で、厚さ1μmのYSZ薄膜(固体酸化物電解質膜36)を形成した。次いで、YSZ表面の内、リード線取り付け領域に厚さ100μmのアロンセラミックスをスクリーン印刷法により形成した後、この上に、実施例1と同一の条件下で、多孔質Au電極(第2電極38)を形成した。さらに、Ni-YSZサーメット及び多孔質Au電極に、それぞれ、リード線を焼き付けた。

【0076】得られた単室型燃料電池30について、出力特性を評価した。なお、試験条件は、電極面積:0.045cm²、セル温度:600℃とし、反応ガスには、メタン:酸素=2:1である混合ガスを用いた。その結果、電流密度75mA/cm²の条件下において、0.9Vの出力電圧が得られた。

【0077】以上、本発明の実施の形態について詳細に説明したが、本発明は上記実施の形態に何ら限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲内で種々の改変が可能である。

【0078】例えば、上記第1の実施の形態では、基板の片面に第1電極、固体酸化物電解質膜及び第2電極からなる単室型燃料電池が形成されているが、基板の両面にそれぞれ単室型燃料電池を形成し、これらを直列又は並列に接続しても良い。また、基板の形状は、矩形の平板状に限らず、単室型燃料電池の用途に応じて、円弧状、円筒状等、種々の形状を用いることができる。

【0079】

【発明の効果】本発明に係る単室型燃料電池は、多孔質の固体酸化物電解質の両面に第1電極及び第2電極が形成されるので、電極間距離を短縮でき、かつ、電極面積を大きく取ることができる。また、固体酸化物電解質膜

が多孔質であることによって、電解質膜内部にある気孔の表面及び表面層がイオン伝導パスとして機能し、電解質膜の抵抗が下がる。そのため、単室型燃料電池の内部抵抗が小さくなり、大電流が得られるという効果がある。

【0080】特に、固体酸化物電解質膜として、膜を貫通する方向に柱状結晶が成長した柱状組織を有し、かつ、柱状結晶間に隙間が存在する多孔質膜を用いた場合には、イオン伝導面積が飛躍的に増大するために、内部抵抗がさらに小さくなり、大電流が得られるという効果がある。

【0081】また、第1電極で固体酸化物電解質膜及び第2電極を支持し、かつ、第1電極として多孔体を用いると、第1電極と固体酸化物電解質膜の界面への反応ガスの供給が促進され、高出力が得られるという効果がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】 図1(a)は、本発明の第1の実施の形態に係る単室型燃料電池の平面図であり、図1(b)は、そのA-A'線断面図である。

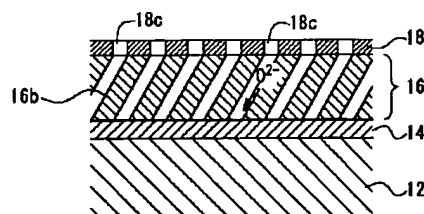
【図2】 柱状組織を有する固体酸化物電解質膜を備えた単室型燃料電池の断面模式図である。

【図3】 図3(a)は、本発明の第2の実施の形態に係る単室型燃料電池の平面図であり、図3(b)は、そのA-A'線断面図である。

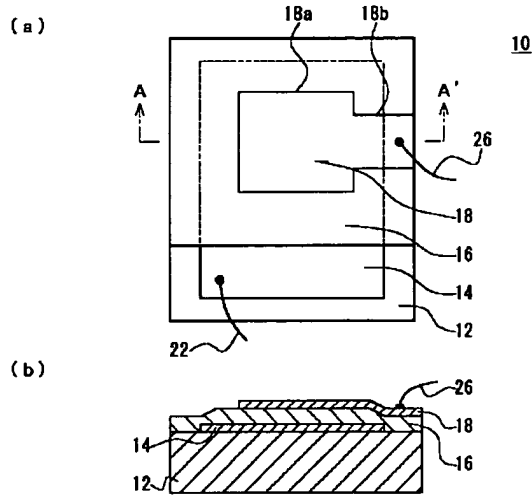
【符号の説明】

10	単室型燃料電池
12	基板
14	第1電極
16	固体酸化物電解質膜
16b	柱状結晶
18	第2電極
30	単室型燃料電池
34	第1電極
36	固体酸化物電解質膜
38	第2電極

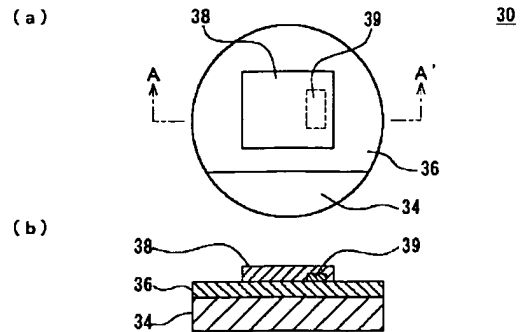
【図2】



【図1】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 深野 達雄
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 加藤 直彦
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 山田 勝則
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

Fターム(参考) 4K029 BA43 BA50 BB07 BD00 CA05
5H018 AA06 AS01 BB01 BB07 CC06
DD08 EE03 EE04 EE12 EE13
5H026 AA06 BB04 CX04 EE02 EE08
EE12 EE13